

X

FUEL REFORMING CATALYST FOR FUEL CELL

Patent Number: JP7045293
Publication date: 1995-02-14
Inventor(s): MORIMOTO KIYOYUKI; others: 01
Applicant(s): MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7045293
Application Number: JP19930189910 19930730
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M8/02 ; H01M8/12
EC Classification:
Equivalents: JP2979911B2

Abstract

PURPOSE: To provide leveling of distribution of current density in a cell by carrying a metal of high catalytic activity to partially change its carried amount by a cermet of a metal of low catalytic activity and alumina.
CONSTITUTION: Ni4B is carried by partially changing its carried amount, so as to prevent a difference of current density from being generated locally in a cell 2 in accordance with an inflow direction of fuel gas and so as to cancel this current density difference, by a cermet 4A of Fe-Al₂O₃ as a catalytic layer 4 for constituting a fuel side collector 1. Thus by regulating the carried amount of Ni, a gradient of temperature in the cell, caused by a difference of current density, is prevented, and distribution of temperature in the cell can be effectively leveled.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-45293

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/02
8/12

識別記号

庁内整理番号

N 9062-4K
9444-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-189910

(22) 出願日 平成5年(1993)7月30日

(71) 出願人 000005902

三井造船株式会社
東京都中央区築地5丁目6番4号

(72) 発明者 森本 清幸

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船
株式会社玉野事業所内

(72) 発明者 下津 正輝

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船
株式会社玉野事業所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

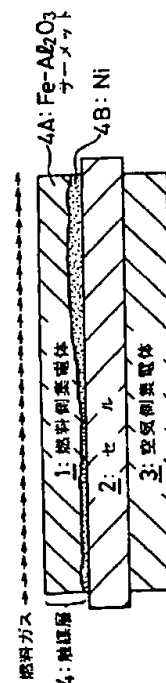
(54) 【発明の名称】 燃料電池用燃料改質触媒

(57) 【要約】

【目的】 セル内の電流密度分布の平準化が可能な燃料電池用燃料改質触媒を提供する。

【構成】 触媒活性の低い金属とアルミナとのサーメットに、触媒活性の高い金属を部分的に担持量を変えて担持させた燃料電池用燃料改質触媒。

【効果】 集電体内に改質触媒能力を不均一に分布させて、セル内の局所毎の改質反応量を変化させ、量的な規制を行うことにより、セル内部の電流密度分布や温度分布を平準化することができる。セル内の電流密度分布の平準化及びセル内温度分布の平準化を図り、セル破壊等の問題のない良好な SOFC を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高温固体電解質型燃料電池の内部改質触媒において、触媒活性の低い金属とアルミナとのサーメットに、触媒活性の高い金属を部分的に担持量を変えて担持させてなることを特徴とする燃料電池用燃料改質触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料電池用燃料改質触媒に係り、特に、高温固体電解質型燃料電池（SOFC）の燃料を電池内部で直接改質するための内部改質用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術及び先行技術】 SOFCは、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）よりなる電解質膜の表面に燃料極（アノード）及び空気極（カソード）の電極膜を積層した構成とされている。

【0003】 従来、このようなSOFC用の燃料改質方式には、燃料電池の外で行って得た改質ガスを電池に供給する外部改質法と、電池内部で直接改質する内部改質法とがあり、後者はまだ実用化の域には達していないのが現状である。

【0004】 しかし、高温で作動するSOFCでは、内部改質方式の実現が望まれており、その開発が進められている。

【0005】 従来、内部改質触媒としては、燃料極材料に類似したNi-YSZサーメットが多く用いられている。また、本発明者らは、ニッケルとスピネル体のサーメットを触媒とすることを見出し、先に本出願人より特許出願した（特願昭4-256345号）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、SOFCでは、燃料ガスと酸化剤ガス（空気）との流れ方により、図2に示す如く、セル内部で局所的な電流密度の差が大きく現れる。これは、直ちにセル内部に大きい温度勾配を発生させることにつながり、セル破壊の原因となる。

【0007】 しかし、電池に燃料として供給するものはメタン等の炭化水素化合物であり、一方、実際に電池の燃料となるのは水素や一酸化炭素であるから、改質触媒の配置によって、電流密度分布の平準化が可能になると考えられる。なお、この改質触媒層は、通常、燃料極側の集電体として使われることから、触媒及びその担体は導電体であること、及び、その下層の電解質膜を構成する材料の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有することが必要とされる。

【0008】 本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、セル内の電流密度分布の平準化が可能な燃料電池用燃料改質触媒を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の燃料電池用燃料

改質触媒は、SOFCの内部改質触媒において、触媒活性の低い金属とアルミナとのサーメットに、触媒活性の高い金属を部分的に担持量を変えて担持させてなることを特徴とする。

【0010】 本発明の燃料電池用燃料改質触媒は、基本的には下記式で示されるサーメットであり、このうち、 M_1 の担持量を部分的に変化させたものである。

【0011】 $M_1 + (M_2 + Al_2O_3)$

M_1 ：触媒活性の高い金属（例えば、Ni、Ru、Rh）

M_2 ：触媒活性の低い金属（例えば、Fe、Co、Pt）

なお、以下において、 M_1 としてはNiを、また、 M_2 としてはFeを用いたものを例示して説明するが、これら以外のものでも、本発明の目的を達成することができる。

【0012】 本発明において、担持するNi等の触媒活性の高い金属Mの割合は、少な過ぎると触媒活性が不足し、多過ぎると触媒活性が必要以上に高くなることから、通常の場合、改質触媒中のNiOの重量割合で1～30重量%の範囲内で電流密度の平準化に有効なように変化させるのが好ましい。

【0013】 また、 Al_2O_3 は多過ぎると触媒部分の熱膨張係数が小さくなり、少な過ぎると熱膨張係数が大きくなることから改質触媒中の重量割合で3～35重量%とするのが好ましく、Fe等の触媒活性の低い金属M₂の割合は、多過ぎても少な過ぎても熱膨張係数を良好な値とすることが難しく、また、少な過ぎると電子導電性が低くなることから、改質触媒中のFe₂O₃の重量割合で30～85重量%とするのが好ましい。

【0014】 本発明の改質触媒は、通常の場合、気孔率40～60%程度の多孔質であることが好ましい。この気孔率が小さ過ぎると燃料ガスが流れにくく、表面積が減少することから有効触媒活性点が減少し好ましくない。逆に気孔率が大き過ぎると強度及び電子導電性の低下を引き起こす。

【0015】 Ni担持量を部分的に変化させた本発明の燃料電池用燃料改質触媒は、例えば、次のような方法により製造することができる。

【0016】 まず、出発原料にFe₂O₃、Al₂O₃を用い、ドクターブレード法でFe₂O₃：Al₂O₃＝80：20重量%の多孔質平板を焼成する。この焼結体の片面に所定量のNiスラリーを塗布し、1300～1550℃で3～20時間焼成する。Niスラリーの塗布量は、発電時、単セル内の電流密度分布が平準化されるように決定する。

【0017】

【作用】 鉄が過剰にある場合、鉄とアルミナのサーメットは、酸化性雰囲気下では両者が独立の酸化物として存在するが、還元性の雰囲気下では鉄と鉄-アルミナのス

ピネル (FeAl_2O_4) として存在する。この場合、図3に示す如く、鉄は非常に良好な導電体であり、また、図4に示す如く、この両者の混合比によって、その熱膨張係数をYSZのそれに完全に合わすことが可能である。

【0018】なお、鉄は改質触媒としての機能はあまり高くない。そこで、本発明では、鉄とアルミナの組み合わせによる集電体を作製し、そのセルとの接合面に改質触媒となるNi等を量的に不均一に分布させて担持させ、局所毎の改質能力を変化させた集電体とし、これを内部改質触媒とする。

【0019】このようにして集電体内に改質触媒能力を不均一に分布させて、セル内の局所毎の改質反応量を変化させ、量的な規制を行うことにより、セル内部の電流密度分布や温度分布を平準化することができる。

【0020】

【実施例】以下に本発明を図面を参照して詳細に説明する。

【0021】図1は本発明の実施例に係る燃料電池用燃料改質触媒におけるNi担持量の分布状況を示す模式的断面図である。

【0022】図1において、1は燃料側集電体、2はセル、3は空気側集電体である。矢印は燃料ガスの流入方向を示す。

【0023】本実施例においては、燃料側集電体1を構成する触媒層4として、 $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ サーメット4Aに、Ni 4Bを燃料ガスの流入方向に応じて、セル2内に局所的な電流密度の差が発生しないように、この電流密度差を相殺するように、部分的に担持量を変えて担持したものである。

【0024】このようにNi担持量を調整することにより、電流密度の差に起因するセル内の温度勾配を防止して、セル内温度分布を効果的に平準化することができる。

【0025】以下に実験例を挙げて、本発明の効果をより具体的に説明する。

【0026】実験例1

触媒中の Al_2O_3 の含有量を30重量%に固定し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 含有量(重量%)を変えたサーメットを用い、メタンの改質反応を行った。サーメットは下記手法により作製した。即ち、所定配合となるように、各

粉末を乳鉢中で混合し、これを1200℃で5時間仮焼した後、粉碎して粒径75 μm 未満のものを分級した。その後、1500℃で10時間本焼成して、数mm程度の粒子に粉碎した。

【0027】改質実験は、このようにして得られた触媒粒子10を、図5に示すヒーター12を備えるアルミナ製反応管11に10g充填し、これに水蒸気を添加したメタン($\text{S}/\text{C}=2.5$)を下記条件で導入することにより行なった。なお、13はアルミナ製治具である。

10 【0028】改質温度 : 1000℃

メタン流量 : 2 リットル/分

触媒中の $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 比とメタン転化率との関係を図6に示す。図6より、触媒中のNiO含有量が増加するにつれ、メタン転化率が上昇することが判る。従って、触媒(燃料極側集電体も兼ねる)中の Fe/Ni 含有量の適正化により、セルの電流密度や温度の分布の平準化を図ることが可能であることが明らかである。

【0029】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の燃料電池用燃料改質触媒によれば、セル内の電流密度分布の平準化及びセル内温度分布の平準化を図り、セル破壊等の問題のない良好なSOFCを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る燃料電池用燃料改質触媒におけるNi担持量の分布状況を示す模式的断面図である。

【図2】SOFCセル内の燃料極集電体の電流密度分布を示す図である。

30 【図3】鉄とアルミナのサーメットの導電率を示すグラフである。

【図4】鉄とアルミナのサーメットの熱膨張係数を示すグラフである。

【図5】実験例1で用いた反応管を示す断面図である。

【図6】実験例1の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

1 燃料側集電体

2 セル

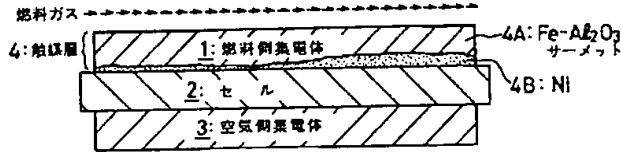
3 空気側集電体

4 触媒層

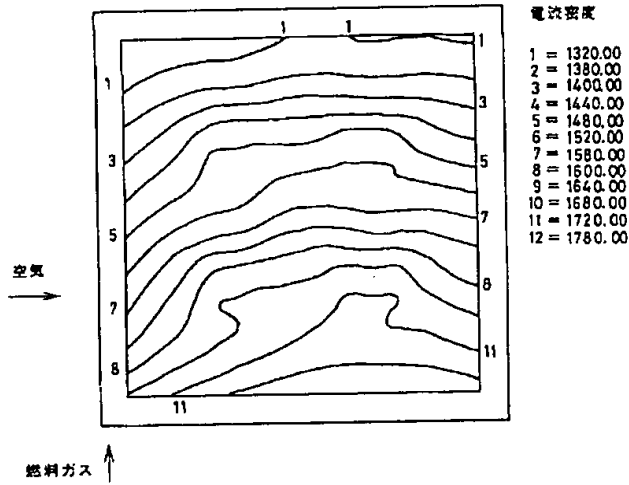
4A $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ サーメット

4B Ni

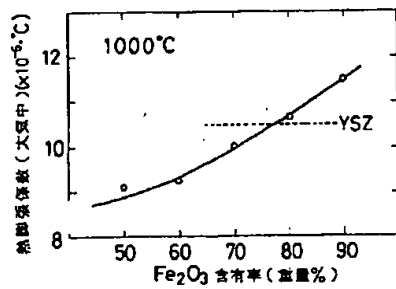
【図1】



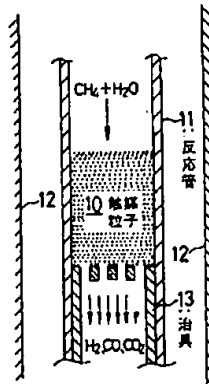
【図2】



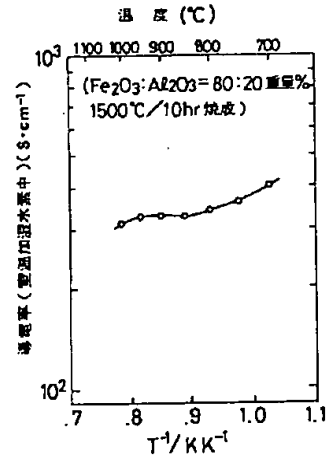
【図4】



【図5】



【図3】



【図6】

